

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08101524
PUBLICATION DATE : 16-04-96

APPLICATION DATE : 29-09-94
APPLICATION NUMBER : 06259373

APPLICANT : RICOH CO LTD;

INVENTOR : UMEDA MINORU;

INT.CL. : G03G 5/147 G03G 5/147 G03G 5/147 G03G 5/047 G03G 5/07

TITLE : ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

ABSTRACT : PURPOSE: To provide an electrophotographic photoreceptor having excellent wear resistance against repetition of use, low residual potential and fast response property by incorporating a high mol.wt. charge transfer material into a protective layer.

CONSTITUTION: This electrophotographic photoreceptor has at least a photosensitive layer and a protective layer on a conductive supporting body. The protective layer contains a high mol.wt. charge transfer material. Further, the protective layer contains an org. and/or inorg. filler. The binder resin in the protective layer is in a cured state. Or, both of the high mol.wt. charge transfer material and/or the binder resin are in a cured state in the protective layer. The photosensitive layer consists of a charge producing layer and a charge transfer layer. Thus, the obtd. electrophotographic photoreceptor has excellent wear resistance against repetition of use, low residual potential and fast response property.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-101524

(43) 公開日 平成8年(1996)4月16日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

G 0 3 G 5/147

5 0 4

5 0 2

5 0 3

5/047

5/07

1 0 5

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平6-259373

(22) 出願日

平成6年(1994)9月29日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 新美 達也

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 梅田 実

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【構成】 導電性支持体上に、少なくとも感光層と保護層を順次有してなる電子写真感光体において、該保護層及び／又は感光層中に高分子電荷輸送物質を含有してなることを特徴とする電子写真感光体。

【効果】 本発明の電子写真感光体は、繰り返し使用時の耐摩耗性に優れると共に残留電位が少なく、かつ高速応答性に優れたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に、少なくとも感光層と保護層を順次有してなる電子写真感光体において、該保護層中に高分子電荷輸送物質を含有してなることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 保護層中に更に有機フィラー及び／又は無機フィラーを含有してなる請求項1の電子写真感光体。

【請求項3】 保護層中に含有されるバインダー樹脂がキュアー化されてなる請求項1の電子写真感光体。

【請求項4】 保護層中に含まれる高分子電荷輸送物質及び／バインダー樹脂が共にキュアー化されてなる請求項3の電子写真感光体。

【請求項5】 感光層が電荷発生層と電荷輸送層の積層構成からなることを特徴とする請求項1乃至4何れか記載の電子写真感光体。

【請求項6】 導電性支持体上に、少なくとも感光層と保護層を順次有してなる電子写真感光体において、該保護層中および該感光層中に高分子電荷輸送物質を含有してなることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項7】 感光層が電荷発生層と電荷輸送層の積層構成からなり、該電荷輸送層に高分子電荷輸送物質を含有してなる請求項6の電子写真感光体。

【請求項8】 保護層中に有機及び／又は無機フィラーを含有してなることを特徴とする請求項6又は7項の電子写真感光体。

【請求項9】 電荷輸送層中に更に低分子電荷輸送物質を含有してなることを特徴とする請求項7項の電子写真感光体。

【請求項10】 電荷発生層中に高分子電荷輸送物質を含有させてなることを特徴とする請求項7の電子写真感光体。

【請求項11】 電荷発生層と電荷輸送層の間に電荷注入層を設け、電荷注入層中に低分子電荷輸送物質を含有させてなることを特徴とする請求項7の電子写真感光体。

【請求項12】 電荷発生層中に低分子電荷輸送物質を含有させてなることを特徴とする請求項7の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真感光体に関し、複写機、レーザープリンター、レーザーファクシミリ等に好適に利用される。

【0002】

【従来の技術】 電子写真方法としては、カールソンプロセスやその種々の変形プロセスなどが知られており、複写機やプリンターなどに広く使用されている。この様な電子写真方法に用いられる感光体の中でも、有機系の感光材料を用いたものが、安価、大量生産性、無公害性な

どをメリットとして、近年使用され始めている。

【0003】 有機系の電子写真感光体には、ポリビニルカルバゾール(PVK)に代表される光導電性樹脂、PVK-TNF(2, 4, 7-トリニトロフルオレン)に代表される電荷移動錯体型、フタロシアニン-バインダーに代表される顔料分散型、電荷発生物質と電荷輸送物質とを組み合わせる機能分離型の感光体などが知られており、特に機能分離型の感光体が注目されている。

10 【0004】 この機能分離型の感光体における静電潜像形成のメカニズムは、感光体を帯電した後光照射すると、光は透明な電荷輸送層を通過し、電荷発生層中の電荷発生物質により吸収され、光を吸収した電荷発生物質は電荷担体を発生し、この電荷担体は電荷輸送層に注入され、帯電によって生じている電荷にしたがって電荷輸送層中を移動し、感光体表面の電荷を中和することにより静電潜像を形成するものである。機能分離型感光体においては、主に紫外に吸収を持つ電荷輸送物質と、主に可視部に吸収を持つ電荷発生物質とを組み合わせる用いることが知られており、かつ有用である。

20 【0005】 電荷輸送物質は多くが低分子化合物として開発されているが、低分子化合物は単独で製膜性がないため、通常、不活性高分子に分散・混合して用いられる。しかるに低分子電荷輸送物質と不活性高分子からなる電荷輸送層は一般に柔らかく、カールソンプロセスにおいては繰り返し使用による膜削れを生じやすいという欠点がある。

30 【0006】 また、無機系の電子写真感光体として、導電性支持体上にセレンないしセレン合金を主体とする光導電層を設けたもの、酸化亜鉛、酸化カドミウム等の無機光導電材料をバインダー中に分散させたもの、非晶質シリコンを用いたものなどが一般に知られている。

【0007】 これらの感光体に対して、長時間高画質保持性・信頼性の要求が年々高まっている。しかし光導電層が露出している場合、帯電過程のコロナ放電による損傷と複写プロセスで受ける他部材との接触による物理的あるいは化学的な損傷が感光体の寿命を損なうものであった。

40 【0008】 この様な欠点を解消する方法として感光体表面に保護層を設ける技術が知られている。具体的には、感光層の表面に有機フィルムを設ける方法(特公昭38-15446号公報)、無機酸化物を設ける方法(特公昭43-14517号公報)、接着層を設けた後、絶縁層を積層する方法(特公昭43-27591号公報)、あるいはプラズマCVD法・光CVD法等によってa-Si層、a-Si:N:H層、a-Si:O:H層等を積層する方法(特開昭57-179859号公報、特開昭59-58437号公報)が開示されている。しかしながら、保護層が電子写真的に高抵抗(10¹⁴Ω・cm以上)になると、残留電位の増大、繰り返し

使用時の蓄積等が問題となり、実用上好ましくない。

【0009】上記欠点を補う技術として、保護層を光導電層とする方法（特開昭48-38427号公報、特開昭49-10258号公報、特開昭43-16198号公報、米国特許第2901348号明細書）、保護層中に色素やルイス酸に代表される移動剤を添加する方法（特開昭44-834号公報、特開昭53-13344号公報）、あるいは金属や金属酸化物微粒子の添加により保護層の抵抗を制御する方法（特開昭53-3338号公報）等が提案されている。しかし、このような場合には保護層による光の吸収が生じ、光導電層へ到達する光量が減少するため、結果として電子写真感光体の感度が低下するという問題が生じる。

【0010】このような観点から、特開昭57-30846号公報に開示されているように、平均粒径0.3 μ m以下の金属酸化物粒子を抵抗制御剤として表面保護層中に分散させることにより、可視光に対して実質的に透明にする方法がある。この表面保護層をもった電子写真感光体は、感度低下も少なく表面保護層の機械的強度も増し、耐久性が向上する。しかしながら、この感光体を実際の複写機に組み込んだ場合、残留電位が生じ画像上に地肌汚れ等の異常画像を発生させるという欠点がある。この残留電位は、表面保護層上に蓄積した残留電荷により発生し、特に低温低湿時に著しく増大する。

【0011】このような点に鑑み、保護層中に低分子電荷輸送物質および金属あるいは金属酸化物微粉末を添加する方法（特開平4-281461号公報）が提案されている。確かに、保護層中に低分子電荷輸送物質を添加することにより、残留電位の低減化には著しい効果が認められるものの、繰り返し使用による表面保護層の削れが無添加時に比べ多くなるという欠点を有し、満足のいくレベルに達してはいなかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、繰り返し使用時の耐摩耗性に優れ、同時に残留電位の少ない、高速応答性を有する電子写真感光体を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、第一に、導電性支持体上に、少なくとも感光層と保護層を順次有してなる電子写真感光体において、該保護層中に高分子電荷輸送物質を含有してなることを特徴とする電子写真感光体が提供され、また、保護層中に更に有機及び／又は無機フィラーを含有してなる電子写真感光体、保護層中に含有されるバインダー樹脂がキュア化されてなる上記電子写真感光体、保護層中に含まれる高分子電荷輸送物質及び／バインダー樹脂が共にキュア化されてなる電子写真感光体、及び、感光層が電荷発生層と電荷輸送層の積層構成からなる上記電子写真感光体が提供される。また、本発明によれば、第二に、導電性支持体

上に、少なくとも感光層と保護層を順次有してなる電子写真感光体において、該保護層中および該感光層中に高分子電荷輸送物質を含有してなることを特徴とする電子写真感光体が提供され、また、感光層が電荷発生層と電荷輸送層の積層構成からなり、該電荷輸送層に高分子電荷輸送物質を含有してなる上記電子写真感光体、保護層中に有機フィラー及び／又は無機フィラーを含有してなることを特徴とする上記電子写真感光体、電荷輸送層中に更に低分子電荷輸送物質を含有してなることを特徴とする上記電子写真感光体、電荷発生層中に高分子電荷輸送物質を含有させてなることを特徴とする上記電子写真感光体、電荷発生層と電荷輸送層の間に電荷注入層を設け、電荷注入層中に低分子電荷輸送物質を含有させてなることを特徴とする上記電子写真感光体、及び電荷発生層中に低分子電荷輸送物質を含有させてなることを特徴とする上記電子写真感光体が提供される。

【0014】本発明者らは、光導電層の物理的あるいは化学的損傷を保護するという表面保護層本来の目的、特性を損なわず、従来からの欠点である残留電位の上昇、およびこれを防止するための添加剤（例えば、低分子電荷輸送物質）に起因する耐摩耗性低下の防止、高速応答性への対応という点に鑑み、鋭意検討した結果、表面保護層中に高分子電荷輸送物質を含有させる構成とすることにより、上記課題を解決できることが知見し、本発明を完成するに至った。

【0015】本発明に係る電子写真感光体は、繰り返し使用時の耐摩耗性に優れ、かつ残留電位の少なく、高速応答性を有するものである。この理由は現時点では定かではないが、次のような事情によるものと思われる。即ち、表面保護層中に電荷移動能を持った高分子電荷輸送物質を含有することで、通常、電荷移動能の無いあるいは少ない表面保護層を使用する場合に比べ、電荷の蓄積が少なくなる。また、表面保護層が高分子電荷輸送物質を含む形で構成されるため、電荷輸送サイトの高密度化に基づく高電荷移動度を発現でき、従って、低分子電荷輸送物質-不活性高分子分散系もしくは低分子電荷輸送物質-キユア型ポリマー分散系では実現できなかった高速応答性を有するようになる。更には、表面保護層が高分子化合物だけで構成されることから、高硬度感光体を実現でき、繰り返し使用時の耐膜削れに優れた特性を示すようになる。加えて、高分子化合物だけで構成されることから、低分子電荷輸送物質を添加する場合に比べ、物理的あるいは化学的なハザードに対して安定性が増し、損傷が少なくなるためと思われる。

【0016】また、一般に、感光層が単層タイプでかつ、有機物質で構成されている場合、この単層感光層には低分子電荷輸送物質が含有されており、また、感光層が積層タイプである場合には電荷輸送層中に低分子電荷輸送物質が含有されている。ところが、これらの低分子電荷輸送物質は、その上に保護層を湿式法で形成すると

保護層側に浸み出してしまい、その結果、保護層の機械的強度を小さくしてしまうという欠点を有するが、本発明者らの検討によれば、この点についても、保護層と同様に感光層中、電荷輸送層中にも低分子電荷輸送物質に比べ拡散係数の小さい高分子電荷輸送物質を用いることで、浸み出しをなくす（少なくする）ことができることを知見した。本発明は以上の知見に基づきなされたものである。

【0017】まず、図面を用いて本発明を説明する。図1は、本発明において使用する感光体の構成例を示す断面図であり、導電性支持体11上に、感光層15と保護層21が形成されたものである。図2は、別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体11上の感光層15が、電荷発生層17と電荷輸送層19の積層タイプで構成されたものである。図3は、更に別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体11上の感光層15が、電荷輸送層19と電荷発生層17の積層タイプで構成されたものである。図4は、電荷発生層17と電荷輸送層19の間に電荷注入層25を設けたものである。図5は、また更に別の構成例を示す断面図であり、感光層15と保護層21の間に中間層23を設けたものである。この場合、感光層は単層、積層のいずれの場合も含むものである。

【0018】次に、本発明の第1の電子写真感光体の層構成材料について説明する。

〔保護層〕保護層21には、前記したように高分子電荷輸送物質が含有される。本発明に用いられる高分子電荷輸送物質としては、次のものが挙げられる。

(a) 主鎖および／または側鎖にカルバゾール環を有する重合体

例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、特開昭50-82056号公報、特開昭54-9632号公報、特開昭54-11737号公報、特開平4-183719号公報に記載の化合物などが例示される。

(b) 主鎖および／または側鎖にヒドラゾン構造を有する重合体

例えば、特開昭57-78402号公報、特開平3-50555号公報に記載の化合物などが例示される。

(c) ポリシリレン重合体

例えば、特開昭63-285552号公報、特開平5-19497号公報、特開平5-70595号公報に記載の化合物などが例示される。

(d) 主鎖および／または側鎖に第3級アミン構造を有する重合体

例えば、N,N-ビス(4-メチルフェニル)-4-アミノポリスチレン、特開平1-13061号公報、特開平1-19049号公報、特開平1-1728号公報、特開平1-105260号公報、特開平2-167335号公報、特開平5-66598号公報、特開平5-40350号公報に記載の化合物などが例示される。

(e) その他の重合体

例えば、ニトロピレンのホルムアルデヒド縮重合体、特開昭51-73888号公報、特開昭56-150749号公報に記載の化合物などが例示される。

【0019】本発明に使用される高分子電荷輸送物質は、上記重合体だけでなく、公知単量体の共重合体や、ブロック重合体、グラフト重合体、スターポリマーや、また、例えば特開平3-109406号公報に開示されているような電子供与性基を有する架橋重合体等を用いることも可能である。本発明に高分子電荷輸送物質は、上述した材料群の中でもとりわけ、(b)、(c)、(d)に属するものの使用が好適な効果を与えることができる。

【0020】本発明に使用される高分子電荷輸送物質は、必ずしも高分子量である必要はなく、いわゆるオリゴマーであってもよい。従って、その重合体の重量平均分子量は1000以上のものが好ましく、更に好ましくは2000~2000000である。本発明に使用される電子供与性基を有する重合体は、そのイオン化ポテンシャル(Ip)が電荷発生物質のIp値に0.2eVをプラスした値より小さいときに、良好な光感度が発現される。

【0021】また、保護層21は、バインダー樹脂としては、たとえばABS樹脂、ACS樹脂、オレフィン〜ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、AS樹脂、ブタジエン〜スチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂など、またこれらの内、硬化可能な材料と硬化剤との硬化物が使用される。

【0022】また、保護層には、その他、耐摩耗性を向上する目的でフィラーを添加することもできる。有機フィラーとしては、ポリテトラフルオロエチレンのようなフッ素樹脂粉末、シリコーン樹脂粉末、α-カーボン粉末等が挙げられ、無機フィラーとしては、銅、スズ、アルミニウム、インジウムなどの金属粉末、酸化錫、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化ビスマス、アンチモンをドーブした酸化錫、錫をドーブした酸化インジウム等の金属酸化物、チタン酸カリウムなどの無機材料が挙げられる。これらのフィラーは単独もしくは2種類以上混合して用いられる。これらフィラーは、保護層用塗工液に適当な分散機を用いることにより分散できる。また、フィラーの平均粒径は、0.5μm以下、好ましくは0.2μm以下にあることが保護層の透過率の点から好ましい。また、本発明において

10

27

30

40

50

【0029】正孔輸送物質としては、以下に表わされる電子供与性物質が挙げられ、良好に用いられる。たとえば、ポリーN-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリー α -カルバゾリルエチルグルメタートおよびその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、9-(p-ジエチルアミノスチリルアントラセン)、1,1-ビス-(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン、スチリルアントラセン、スチリルピラゾリン、フェニルヒドラゾン類、 α -フェニルスチルベン誘導体、チアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナジン誘導体、アクリジン誘導体、ベンゾフラン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、チオフェン誘導体などが挙げられる。これらの

正孔輸送物質は、単独または2種以上の混合物として用いることが出来る。

【0030】電荷輸送層19に用いられるバインダー樹脂としては、ポリカーボネート（ビスフェノールAタイプ、ビスフェノールZタイプ）、ポリエステル、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリ塩化ビニリデン、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリアリレート、ポリアクリルアミド、フェノキシ樹脂などが用いられる。これらのバインダーは、単独または2種以上の混合物として用いることが出来る。電荷輸送層19の膜厚は、5～100 μ m程度が適当である。また、電荷輸送層19中に可塑剤やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、バインダー樹脂に対して0～30重量%程度が適当である。レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいはオリゴマーが使用され、その使用量はバインダー樹脂に対して、0～1重量%が適当である。

【0031】（単層型感光層）次に、感光層15が単層構成の場合について述べる。キャスト法で単層感光層を設ける場合、多くは電荷発生物質と電荷輸送物質よりなる機能分離型のものが挙げられる。即ち、電荷発生物質ならびに電荷輸送物質には、前出の材料を用いることができる。単層感光層は、電荷発生物質及び電荷輸送物質及びバインダー樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分解し、これを塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤やレベリング剤を添加することもできる。バインダー樹脂としては、先に電荷輸送層19で挙げたバインダー樹脂をそのまま用いる他に、電荷発生物質層17で挙げたバインダー樹脂を混合して用いてもよい。単層感光層は、電荷発生物質、電荷輸送物質及びバインダー樹脂をテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジオキサン、ジクロロエタン、ブタノン等の溶媒を用いてボールミル、アトライター、サンドミル等により分散し、分散液を適度に希釈して塗布することにより、形成できる。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ブレードコート法などを用いて行なうことができる。ピリウム系染料、ビスフェノールA系ポリカーボネートから形成される共晶錯体に、電荷輸送物質を添加した感光体も、適当な溶媒から同様な塗工法で形成できる。単層感光体の膜厚は、5～100 μ m程度が適当である。

【0032】（中間層）感光層15と保護層21との間に設けられる中間層23は、接着性を向上する目的で設けられ、その材料としてはSiO₂、Al₂O₃、シラン

カップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤などの無機材料やポリアミド樹脂、アルコール可溶性ポリアミド樹脂、水溶性ポリビニルブチラール、ポリビニルブチラール、PVAなどの接着性のよいバインダー樹脂などが使用される。その他、前記接着性のよいバインダー樹脂に、ZnO、TiO₂、ZnSなどを分散したものも使用できる。中間層の形成法としては、無機材料単独の場合はスパッタリング、蒸着などの方法が、また有機材料を用いた場合は、通常の塗布法が採用される。なお、中間層の膜厚は5 μ m以下が適当である。

【0033】〔その他〕また、本発明においては、耐環境性の改善のため、とりわけ、感度低下、残留電位の上昇を防止する目的で、酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤は、有機物を含む層ならびにいずれに添加してもよいが、電荷輸送物質を含む層に添加すると良好な結果が得られる。本発明に用いることのできる酸化防止剤として、下記のもの挙げられる。

〔モノフェノール系化合物〕2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリル- β - (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートなど。

〔ビスフェノール系化合物〕2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール) など。

〔高分子フェノール系化合物〕1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ビス[3, 3'-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル) ブチリックアジド] クリコールエステル、トコフェロール類など。

〔パラフェニレンジアミン類〕*N*-フェニル-*N'*-イソプロピル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N'*-ジ-*sec*-ブチル-*p*-フェニレンジアミン、*N*-フェニル-*N*-*sec*-ブチル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N'*-ジ-イソプロピル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N'*-ジメチル-*N*, *N'*-ジ-*t*-ブチル-*p*-フェニレンジアミンなど。

〔ヒドロキノン類〕2, 5-ジ-*t*-オクチルヒドロキノン、2, 6-ジ-*tert*-デシルヒドロキノン、2-*tert*-デシルヒドロキノン、2-*tert*-デシル-5-クロロヒドロキノン、2-*t*-オクチル-5-メチルヒドロキ

ノン、2-(2-オクタデセニル)-5-メチルヒドロキノンなど。

〔有機硫黄化合物類〕ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジテトラデシル-3, 3'-チオジプロピオネートなど。

〔有機燐化合物類〕トリフェニルホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィン、トリ(ジノニルフェニル)ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ(2, 4-ジブチルフェノキシ)ホスフィンなど。

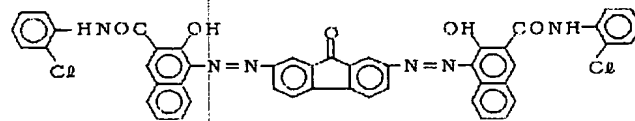
【0034】これら化合物は、ゴム、プラスチック、油脂類などの酸化防止剤として知られており、市販品を容易に入手できる。本発明における酸化防止剤の添加量は、電荷輸送物質100重量部に対して0.1~100重量部、好ましくは2~30重量部である。

【0035】次に、本発明の第二の電子写真感光体について述べる。本発明の第二の電子写真感光体は前記したように、高分子電荷輸送物質を保護層のみならず感光層にも含有させたことを特徴とする。従って、保護層、導電性支持体、感光層、中間層、及びその他の層の層構成材料は基本的には第1の電子写真感光体の述べたものが、そのまま適用できるので、その詳細は省略するが、感光層について若干の説明を加えてみる。

【0036】感光層に含有される高分子電荷輸送物質としては、第一の電子写真感光体で例示したものと同様な*

〔電荷発生層用塗工液〕

下記構造の電荷発生物質



ポリビニルブチラール
(UCC社製:XYHL)

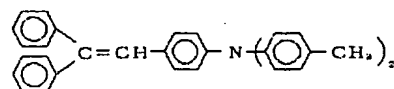
シクロヘキサノン

テトラヒドロフラン

〔電荷輸送層用塗工液〕

下記構造の電荷輸送物質

40



ポリカーボネート

(三菱ガス化学製:ユーピロンS-2000)

塩化メチレン

〔中間層用塗工液〕

アルコール可溶性ナイロン

(東レ製:アミランCM-4000)

メタノール

ブタノール

〔保護層用塗工液〕

*ものが使用される。また、高分子電荷輸送物質を感光層に含有させる態様としては、積層型感光層にあつては、電荷輸送層に含有させる方法あるいは電荷発生層に含有させる方法のいずれもが使用できるが、電荷輸送層あるいは電荷発生層に低分子電荷輸送物質を含有させておくことも可能である。更に、電荷発生層と電荷輸送層の間に低分子電荷輸送物質を含有する電荷注入層を設けることも有効な手段である。かかる電荷注入層は、電荷発生層から電荷輸送層への電荷注入効率を挙げることを目的に用いられ、主に低分子電荷輸送物質が用いられる。もちろんバインダー樹脂も併用できる。この場合の材料としては、電荷輸送層の所に明記した材料をそのまま使用できる。

【0037】

〔実施例〕次に、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。尚、使用する部は、すべて重量部を表わす。

【0038】実施例1

φ80mmのアルミニウム円筒状支持体上に、下記組成の電荷発生層用塗工液、電荷輸送用塗工液、中間層用塗工液、保護層用塗工液を順次塗布乾燥して、0.2μmの電荷発生層、20μmの電荷輸送層、0.2μmの中間層、3μmの保護層を形成して、本発明の電子写真感光体を作製した。

7部

2部

200部

100部

7部

10部

100部

3部

60部

40部

〔化1〕

〔化2〕

13

ポリアリレート

(ユニチカ製:UポリマーU-100)

下記構造の高分子電荷輸送物質

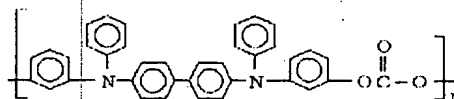
【化3】

* *

14

10部

5部



テトラヒドロフラン

150部

【0039】実施例2

※した以外は、まったく同様に電子写真感光体を作製し

実施例1において、保護層用塗工液を以下のものに変更※10た。

〔保護層用塗工液〕

ポリアリレート

10部

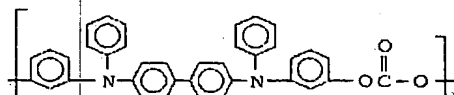
(ユニチカ製:UポリマーU-100)

下記構造の高分子電荷輸送物質

5部

【化3】

★ ★



酸化スズ

5部

テトラヒドロフラン

150部

【0040】実施例3

☆した以外は、まったく同様に電子写真感光体を作製し

実施例1において、保護層用塗工液を以下のものに変更☆た。

〔保護層用塗工液〕

スチレン-MMA-2-HEMA共重合体

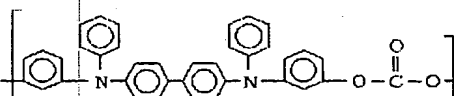
10部

下記構造の高分子電荷輸送物質

5部

【化4】

◆ ◆



酸化スズ

5部

ヘキサメチレンジイソシアネート

0.5部

メチルイソブチルケトン

50部

テトラヒドロフラン

100部

【0041】実施例4

*し、製膜後光硬化を行なった以外は、まったく同様に電子写真感光体を作製した。

実施例1において、保護層用塗工液を以下のものに変更*

〔保護層用塗工液〕

スチレン-MMA-2-HEMA共重合体

10部

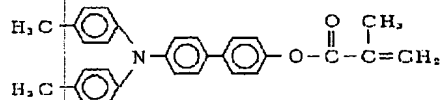
下記構造の電荷輸送物質

5部

【化5】

※ ※

40



メチルイソブチルケトン

50部

テトラヒドロフラン

100部

【0042】実施例5

φ120mmのアルミニウム円筒状支持体上に、下記組成の感光層用塗工液、保護層用塗工液を順次塗布乾燥し

て、20μmの感光層、3μmの保護層を形成して、本発明の電子写真感光体を作製した。

〔感光層用塗工液〕

下記構造の電荷発生物質

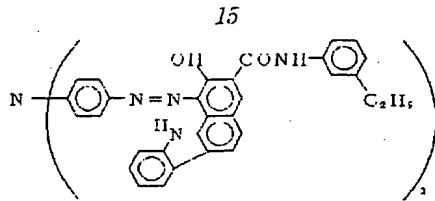
1部

【化6】

50

(9)

特開平8-101524

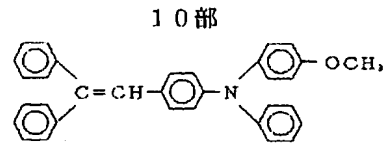


下記構造の電荷輸送物質

【化7】

* *

10

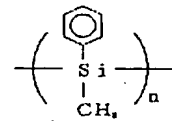


下記構造の高分子電荷輸送物質

【化8】

※ ※

10部



10部

ポリカーボネート

(出光石油化学製: A3000)

テトラヒドロフラン

200部

〔保護層用塗工液〕

ポリカーボネート

(三菱ガス化学製: ユーピロンZ-200)

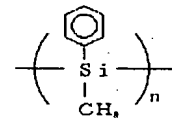
10部

下記構造の高分子電荷輸送物質

【化8】

★ ★

10部



200部

トルエン

【0043】実施例6

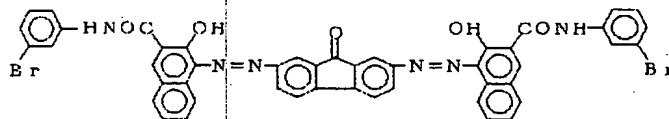
実施例5と同じ支持体上に、下記組成の電荷発生層用塗 30 層、3 μmの保護層を形成して、本発明の電子写真感光工液、電荷輸送用塗工液、保護層用塗工液を順次塗布乾☆ 体を作製した。

〔電荷発生層用塗工液〕

下記構造の電荷発生物質

【化9】

5部



シクロヘキサノン

100部

テトラヒドロフラン

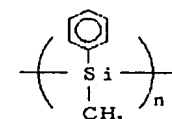
120部

〔電荷輸送層用塗工液〕

下記構造の高分子電荷輸送物質

【化8】

10部



10部

ポリカーボネート

(帝人化成(株)製: パンライトC-1400)

塩化メチレン

150部

〔保護層用塗工液〕

(10)

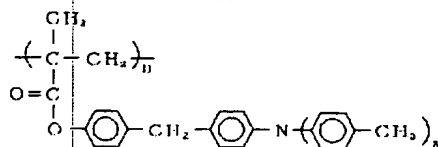
特開平 8-101524

17

スチレン-MMA-2-HEMA共重合体
下記構造の高分子電荷輸送物質

【化10】

* *



ヘキサメチレンジイソシアネート
メチルイソブチルケトン
テトラヒドロフラン

18
10部
3部

0.5部
80部
70部

【0044】実施例7

実施例5において、保護層用塗工液を以下のものに変更※

※した以外は、まったく同様に電子写真感光体を作製した。

〔保護層用塗工液〕

ポリカーボネート

(三菱ガス化学製:ユーピロンZ-200)

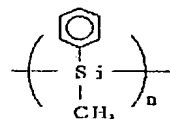
下記構造の高分子電荷輸送物質

【化8】

★ ★

10部

10部



5部
200部

20

酸化スズ
トルエン

【0045】実施例8

実施例6において、保護層用塗工液を以下のものに変更☆

☆した以外は、まったく同様に電子写真感光体を作製した。

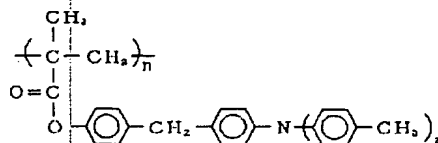
〔保護層用塗工液〕

スチレン-MMA-2-HEMA共重合体

下記構造の高分子電荷輸送物質

【化10】

◆ ◆



10部
3部

30

酸化スズ
ヘキサメチレンジイソシアネート
メチルイソブチルケトン
テトラヒドロフラン

5部
0.5部
80部
70部

【0046】実施例9

実施例6において、電荷輸送層用塗工液を以下のものに*

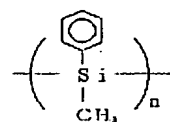
*変更した以外は、まったく同様に電子写真感光体を作製した。

〔電荷輸送層用塗工液〕

下記構造の高分子電荷輸送物質

【化8】

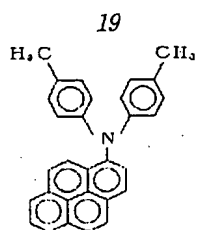
10部



5部

下記構造の低分子電荷輸送物質

【化11】



ポリカーボネート
(帝人化成(株)製: パンライトC-1400)
塩化メチレン

10部

180部

【0047】実施例10

10*変更した以外は、まったく同様に電子写真感光体を作製

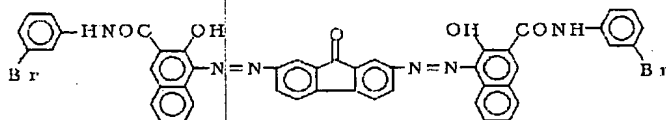
実施例6において、電荷発生層用塗工液を以下のものに*した。

〔電荷発生層用塗工液〕

下記構造の電荷発生物質

5部

【化9】

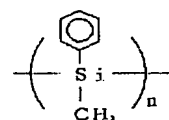


下記構造の高分子電荷輸送物質

※20※

5部

【化8】



シクロヘキサノン
テトラヒドロフラン

120部

120部

【0048】実施例11

★発生層と電荷輸送層の間に0.2μmの電荷注入層を形成して本発明の電子写真感光体を作製した。

実施例6において、電荷注入層用塗工液を用いて、電荷★

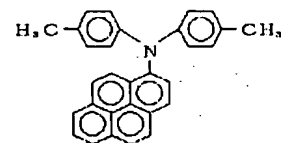
〔電荷注入層用塗工液〕

下記構造の電荷輸送物質

3部

【化12】

☆30☆



テトラヒドロフラン

80部

【0049】実施例12

◆変更した以外は、まったく同様に電子写真感光体を作製

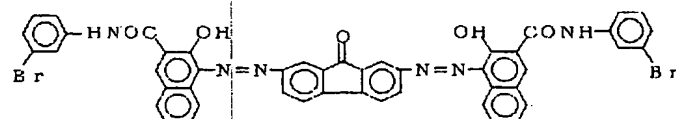
実施例6において、電荷発生層用塗工液を以下のものに◆した。

〔電荷発生層用塗工液〕

下記構造の電荷発生物質

5部

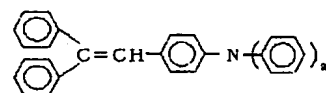
【化9】



下記構造の電荷輸送物質

5部

【化13】



シクロヘキサノン
テトラヒドロフラン

120部

120部

21

【0050】比較例1

実施例1において、保護層用塗工液を以下のものに変更*

〔保護層用塗工液〕

ポリアリレート

(ユニチカ製:UポリマーU-100)

テトラヒドロフラン

【0051】比較例2

実施例1において、保護層用塗工液を以下のものに変更※

〔保護層用塗工液〕

ポリアリレート

(ユニチカ製:UポリマーU-100)

下記構造の低分子電荷輸送物質

【化2】

★ ★

テトラヒドロフラン

【0052】比較例3

実施例4において、保護層用塗工液を以下のものに変更☆

〔保護層用塗工液〕

スチレン-MMA-2-HEMA共重合体

下記構造の低分子電荷輸送物質

【化14】

◆ ◆

ヘキサメチレンジイソシアネート

メチルイソブチルケトン

テトラヒドロフラン

【0053】比較例4

実施例5において、保護層用塗工液から高分子電荷輸送物質を除いた以外は、まったく同様に電子写真感光体を作製した。

*

〔保護層用塗工液〕

ポリカーボネート

(三菱ガス化学製:ユーピロンZ-200)

下記構造の低分子電荷輸送物質

【化2】

※ ※

トルエン

【0055】比較例6

実施例6において、保護層用塗工液から高分子電荷輸送物質を除いた以外は、まったく同様に電子写真感光体を作製した。

〔保護層用塗工液〕

スチレン-MMA-2-HEMA共重合体

下記構造の低分子電荷輸送物質

【化15】

22

*した以外は、まったく同様に電子写真感光体を作製した。

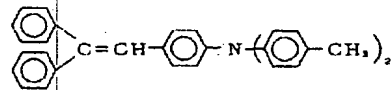
10部

100部

※した以外は、まったく同様に電子写真感光体を作製した。

10部

5部

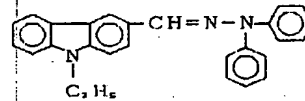


150部

☆した以外は、まったく同様に電子写真感光体を作製した。

10部

5部



0.5部

50部

100部

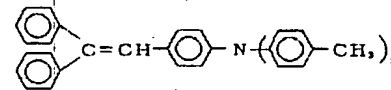
* 【0054】比較例5

実施例5において、保護層用塗工液を下記のものに変更した以外は、まったく同様に電子写真感光体を作製した。

*

10部

10部



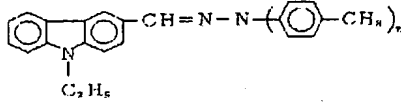
200部

【0056】比較例7

実施例6において、保護層用塗工液を下記のものに変更した以外は、まったく同様に電子写真感光体を作製した。

10部

3部



ヘキサメチレンジイソシアネート
メチルイソブチルケトン
テトラヒドロフラン

0.5部
70部
80部

【0057】以上のように作製した実施例5～12および比較例4～7の円筒状感光体は、特開昭60-100167号公報に開示されている測定装置を用いて、以下の様に測定した。まず、6.0kVもしくは-6.0kVの放電電圧にて、ロコナ放電を20秒間行ない、次いで、暗減衰させて表面電圧が800Vもしくは-800Vになったところで、5.1luxのタングステン光を照射した。この時の光照射の際、表面電位が400Vもし*

*くは-400Vになるのに必要な露光量 E_{400} (lux・sec)、および光照射30秒後の表面電位 V_{30} を測定した。更に、上記条件の帯電と露光を同時に1時間行なって疲労させた後、再び前記と同様の測定を行なった。評価結果を表-1に示す。

【0058】

【表1】

	初期		疲労後	
	E_{400} (lux・sec)	V_{30} (V)	E_{400} (lux・sec)	V_{30} (V)
実施例5	1.23	0	1.33	4
実施例6	1.05	-2	1.06	-5
実施例7	1.25	0	1.26	1
実施例8	1.04	0	1.07	-2
実施例9	0.85	0	0.84	-1
実施例10	0.87	0	0.88	-2
実施例11	0.85	0	0.83	-1
実施例12	0.90	-1	0.92	-2
比較例4	1.87	10	3.66	53
比較例5	1.25	0	1.29	5
比較例6	1.58	-12	3.88	-53
比較例7	1.23	-3	1.55	-10

【0059】つぎに実施例1～4および比較例1～3の電子写真感光体を、電子写真複写機（負帯電するように改造したリコー製：リコピーFT4080）にセットし、50000枚のランニングテストを行なった。評価※

※は、50000枚目の画像評価、保護層の摩耗量（減少膜厚）について行なった。結果を表2に示す。

【0060】

【表2】

	摩耗量 (μm)	50000枚目の画像
実施例1	0.5	良好
実施例2	0.1	良好
実施例3	0.1	良好
実施例4	0.1	良好
比較例1	0.5	地汚れ等の異常画像の発生
比較例2	3.0	スジ等の異常画像の発生
比較例3	3.0	スジ等の異常画像の発生

【0061】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、繰り返し使

用時の耐摩耗性に優れると共に残留電位が少なく、かつ高速応答性に優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の電子写真感光体の構成例を示す模式断面図。

【図 2】 本発明の電子写真感光体の構成例を示す模式断面図。

【図 3】 本発明の電子写真感光体の構成例を示す模式断

面図。

【図 4】 本発明の電子写真感光体の構成例を示す模式断面図。

【図 5】 本発明の電子写真感光体の構成例を示す模式断面図。

【図 1】

【図 2】

【図 3】

【図 4】

【図 5】

